

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001705

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 008 575.7
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 June 2005 (08.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 008 575.7

Anmeldetag:

19. Februar 2004.

Anmelder/Inhaber:Stockhausen GmbH, 47805 Krefeld/DE;
Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE.Erstanmelder: Stockhausen GmbH & Co KG, 47805
Krefeld/DE; Degussa AG 40474 Düsseldorf/DE**Bezeichnung:**Spaltung Oligomerer (Meth)Acrylsäure in flüssiger
Phase unter Druck**IPC:**

C 07 C, C 08 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 26. April 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

SPALTUNG OLIGOMERER (METH)ACRYLSÄURE IN FLÜSSIGER PHASE UNTER
DRUCK

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in flüssiger Phase, die Verwendung von Wasser gegebenenfalls mit einer protischen Verbindung als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, eine Vorrichtung zur (Meth)Acrylsäure-Synthese, 10 die Verwendung dieser Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sowie (Meth)Acrylsäure, die unter Verwendung dieser Vorrichtung hergestellt worden ist.

„(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbindungen mit den 15 Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt. Weiterhin wird in diesem Text der Begriff „Oligomer(e)“ für Verbindungen verwandt, die zwei oder mehr Wiederholungen einer Atomsequenz in einem Molekül aufweisen, unter diesen Begriff fallen insbesondere Moleküle, die auf mindestens zwei 20 Monomeren, insbesondere (Meth)Acrylsäure, basieren.

Acrylsäure wird üblicherweise durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen mit einem sauerstoffhaltigen Gas erhalten. Dabei wird in einem zweistufigen Prozess das Propylen zunächst auf katalytischem Weg zu Acrolein 25 oxidiert, welches anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe ebenfalls unter Einsatz von Katalysatoren zur Acrylsäure umgesetzt wird. Die so erhaltene Acrylsäure wird durch Absorption mit Wasser in Form einer wässrigen Lösung aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch entfernt. Anschließend erfolgt die Aufreinigung der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure durch Destillation der 30 Acrylsäurelösung in einer Rektifikationskolonne, durch Extraktion mit geeigneten

Extraktionsmitteln oder durch Kristallisationsverfahren. In vergleichbarer Weise erfolgt die Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Oxidation von Isobutylen, tert-Butanol, Methacrolein oder Isobutyraldehyd in der Gasphase.

- 5 (Meth)Acrylsäure neigt jedoch sehr schnell zur Oligomerenbildung oder gar Polymerisation, so dass sich vor allem bei der Oxidation der vorstehend genannten Ausgangsverbindungen, aber auch bei der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung, häufig (Meth)Acrylsäure-Oligomere, wie etwa (Meth)Acrylsäure-Dimere oder (Meth)Acrylsäure-Trimere, als störende
- 10 Nebenprodukte bilden. Durch die Bildung dieser Verbindungen wird die Ausbeute an monomerer (Meth)Acrylsäure bei der Acrylsäureherstellung merklich gemindert. Neben der (Meth)Acrylsäure-Synthese kommt es auch bei der Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit geeigneten Alkoholen unter Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren zur
- 15 Bildung von (Meth)acrylsäure-Oligomeren, die in diesem Fall in Form von Estern vorliegen.

- Das Vorliegen von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren wirkt sich insbesondere bei der Herstellung von absorbierenden Polymeren und die dadurch erhältlichen
- 20 absorbierenden Polymere nachteilig aus. So steigt mit zunehmenden Gehalt an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren die Menge an nach der Herstellung des absorbierenden Polymers in diesem vorhandenen Restmonomeren. Dieses ist insbesondere bei der Verwendung der absorbierenden Polymere im Babyhygieneartikelbereich nachteilhaft, da bei Windeln besonders hohe
- 25 Anforderungen an die Reinheit der in den Windeln eingesetzten Polymere gestellt werden.

- Das Verwerfen der (Meth)Acrylsäure-Oligomere ist jedoch unwirtschaftlich. Insbesondere ist damit ein großer Verlust an (Meth)Acrylsäure verbunden. Daher
- 30 werden im Stand der Technik zahlreiche Verfahren beschrieben, die eine Spaltung

der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Acrylsäuremonomere und somit die Rückgewinnung der (Meth)Acrylsäure ermöglichen sollen. Zur Anwendung kommen dabei kontinuierliche und nichtkontinuierliche Verfahren, bei denen die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der Gasphase oder aber in flüssiger Phase in
5 Gegenwart oder in Abwesenheit von Katalysatoren in der Regel bei erhöhten Temperaturen und unter Druck gespalten werden.

So beschreibt US 4,317,926 die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in flüssiger Phase bei einem Druck von 20 bis 500 mmHg und bei einer
10 Temperatur in einem Bereich von 120 bis 220°C. Dabei sind Verweilzeiten der Dimeren in dem Spaltreaktor in einem Bereich von 3 bis 8 Stunden erforderlich. Anorganische Kupferverbindungen begünstigen die Spaltung bei dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren.

15 US 5,734,075 beschreibt die nichtkatalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase bei einer Temperatur in einem Bereich von 140 bis 260°C. Die Monomerrückgewinnungsrate verbessert sich bei dem in dieser Schrift beschriebenen Verfahren, wenn Mischungen aus Rückständen der Acrylsäuresynthese und der Acrylsäureestersynthese eingesetzt werden. Die
20 Verweilzeit der Dimeren im Spaltreaktor liegt zwischen 0,5 und 3 Stunden, wobei bis zu 80 Gew.-% der Dimeren gespalten werden. Dieses Dokument offenbart nicht, dass die Spaltung bei Überdruck durchgeführt wird.

US 3,086,046 beschreibt die nichtkatalytische, kontinuierliche Spaltung von
25 Acrylsäure bei einem Druck von 5 bis 150 mmHg und bei einer Temperatur in einem Bereich von 350 bis 650°C. Die Verweilzeit der Dimeren im Spaltrohr liegt in einem Bereich zwischen 0,5 und 2 s. Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren ist allerdings nur für Acrylsäure-Rückstände geeignet, die eine niedrige Molekularmasse aufweisen (höchstens Acrylsäure-Dimere).

US 3,868,410 beschreibt die Spaltung von Oligomeren, die bei der Veresterung von Acrylsäuremonomeren mit einem Alkohol gebildet werden. Die Spaltung erfolgt dabei durch Umsetzung des bei der Veresterungsreaktion gebildeten Sumpfproduktes mit geeigneten sauren Katalysatoren. Der Einsatz von Wasser bei
5 der Spaltreaktion wird nicht offenbart.

EP-A-0 751 759 beschreibt die katalytische Spaltung von Acrylsäure-Dimeren in der Gasphase mittels eines Kreislaufreaktors mit einem Festbett bei einem Druck in einem Bereich von 100 bis 250 mbar und bei einer Temperatur in einem
10 Bereich von 200 bis 400°C. Als Katalysatoren werden Oxide der Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie etwa MgO, eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren verbessertes Verfahren zur Spaltung
15 von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen.

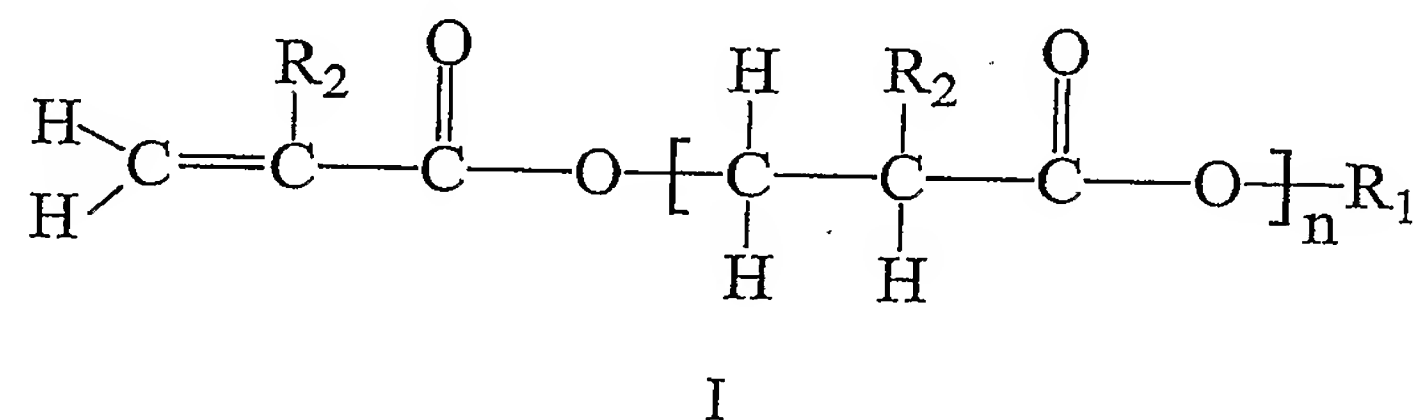
Auch lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem auch ohne Zusatz von metallischen Katalysatoren eine effektive Oligomerenspaltung ermöglicht werden kann.
20

Eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren anzugeben, mit dem gezielt (Meth)Acrylsäureester oder (Meth)Acrylsäureamide aus (Meth)Acrylsäure-Oligomeren erhalten werden können.
25

Es bestand eine weitere, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, ein Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren bereitzustellen, welches nicht nur die Spaltung der Oligomere in (Meth)Acrylsäure ermöglicht, sondern welches auch eine Spaltung der Oligomere
30 unter Bildung monomerer (Meth)Acrylsäureester ermöglicht.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren, eine Vorrichtung, eine (Meth)Acrylsäure, durch Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere oder Hygieneartikel und den nachfolgenden Ausführungen. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche und der nachfolgenden Ausführungen, die jeweils einzeln angewandt oder beliebig miteinander kombiniert werden können.

10 Diese Aufgaben werden insbesondere gelöst durch ein Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I



15 worin

R₁ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₂- bis C₈-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C₂- bis C₄-Alkylgruppe ist,

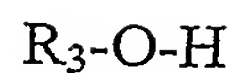
20

R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

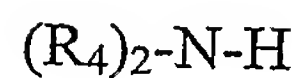
n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 20, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 15 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 ist,

25

mit einem Spaltnittel der Struktur II



oder der Struktur III



5 worin

10 R_3 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C_2 - bis C_8 -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C_2 - bis C_4 -Alkylgruppe, oder aber eine $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist, und

15 R_4 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C_2 - bis C_8 -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C_2 - bis C_4 -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide Reste R_4 Wasserstoffatome sind,

20 wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C , besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C , wobei eine Temperatur von 500°C , besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in vorzugsweise flüssiger Phase in Kontakt gebracht wird.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Spaltnittel eine Verbindung der Struktur II eingesetzt, wobei es in diesem Zusammenhang ganz besonders bevorzugt ist, dass es sich bei dem Spaltnittel der

- Struktur II um eine Mischung aus mindestens zwei strukturell verschiedenen Verbindungen der Struktur II, wobei diese Mischung zu mindestens 10, vorzugsweise mindestens 50 und besonders bevorzugt mindestens 80 und darüber hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Spaltnittel, auf
- 5 Wasser basiert ($R_3=H$). In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Spaltnittel reines Wasser eingesetzt. Besonders bevorzugte Spaltnittel der Struktur II sind, neben Wasser ($R_3=H$), die Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, tert.-Butanol, n-Butanol, iso-Butanol sowie sek.-Butanol und die Diole Ethylenglykol, Propylenglykol,
- 10 Butylenglykol. Weiterhin bevorzugte Spaltnittel der Struktur II sind Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Spaltnittel, insbesondere Mischungen aus Wasser und Ethanol oder Mischungen aus Wasser und Butanol.
- Neben reinem Wasser oder Mischungen aus mindestens zwei strukturell
- 15 verschiedenen Verbindungen der Struktur II können auch Mischungen aus dem zuvor definierten Spaltnittel der Struktur II mit anderen protischen Verbindungen, insbesondere mit Spaltnitteln der Struktur III oder auch mit Polyolen eingesetzt werden.
- 20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die Druck- und Temperaturbedingungen während der Spaltungsreaktion so gewählt sind, dass alle an der Spaltreaktion beteiligten Reaktanten mindestens teilweise flüssig vorliegen.
- 25 Überraschenderweise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, ist es mittels des vorstehend beschriebenen Verfahrens möglich, (Meth)Acrylsäure-Oligomere bzw. deren Ester mittels Wasser oder anderer Spaltnittel der Struktur II oder der Struktur III unter erhöhten Temperaturen und unter erhöhtem Druck unter Bildung von Acrylsäure (bei Wasser als Spaltnittel), von Acrylsäureestern (bei Alkoholen

als Spaltnittel) oder Acrylsäureamiden (bei primären oder sekundären Aminen als Spaltnittel) zu spalten.

Vorzugsweise wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-Dimer
5 (n = 1, R₂ = H oder CH₃), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer (n = 2, R₂ = H oder CH₃)
oder eine Mischung dieser beiden Verbindungen eingesetzt, wobei der Rest R₁
vorzugsweise ausgewählt ist aus Wasserstoff oder den Alkylgruppen Methyl,
Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, ter.-Butyl oder Isobutyl.
Besonders bevorzugt wird als (Meth)Acrylsäure-Oligomer ein (Meth)Acrylsäure-
10 Dimer (n = 1, R₂ = H oder CH₃), ein (Meth)Acrylsäure-Trimer (n = 2, R₂ = H oder
CH₃), oder deren Mischung eingesetzt, wobei der Rest R₁ ein Wasserstoffatom ist.

Weiterhin ist es in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
bevorzugt, dass das in Kontakt bringen des Spaltnittels mit dem
15 (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in Gegenwart einer von Wasser verschiedenen
protischen Verbindung der Struktur II oder der Struktur III, vorzugsweise der
Struktur II, erfolgt. Dieses protische Verbindung kann gemäß einer
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anstelle von Wasser und
gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 zusätzlich zu dem Wasser eingesetzt werden, wobei letztere Ausführungsform
bevorzugt ist.

Durch den Zusatz der Verbindung der Struktur II oder der Struktur III können
durch die Spaltung der (Meth)acrylsäure-Oligomere der Struktur I neben der
25 (Meth)acrylsäure (R₄ = H), die im Falle eines Einsatzes von Wasser als
Spaltnittel entsteht, auch gezielt die entsprechenden monomeren
(Meth)acrylsäureester (R₅ = organischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen)
bzw. (Meth)Acrylsäureamide (R₅ = organischer Rest mit 1 bis 12
Kohlenstoffatome) erhalten werden. Werden als (Meth)Acrylsäure-Oligomere
30 veresterte Oligomere eingesetzt (R₁ = Alkylgruppe oder Alkholgruppe), so kann

durch die Verwendung der Verbindungen der Struktur II gezielt eine Transesterifizierung der entsprechenden endständigen Monomere der (Meth)Acrylsäure-Oligomere unter Bildung der gewünschten monomeren (Meth)Acrylsäureester durchgeführt werden.

5

Das Spaltnittel und das (Meth)acrylsäure-Oligomer werden dabei vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Spaltnittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von 0,01 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 : 1 bis 8 : 1 und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 0,5 : 1 bis 6 : 1 eingesetzt.

10

In anderen besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Spaltnittel in einer molaren Menge eingesetzt, die höchstens 90%, vorzugsweise höchstens 80% und darüber hinaus bevorzugt höchstens 50% der molaren Menge an (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist (zwei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Dimer, drei (Meth)Acrylsäure-Moleküle in einem Trimer usw.).

15

In einer weiteren besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Spaltnittel in einer molaren Menge eingesetzt, die mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 80% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 90% der molaren Menge der (Meth)Acrylsäure beträgt, die in oligomerer Form in den (Meth)Acrylsäure-Oligomeren gebunden ist.

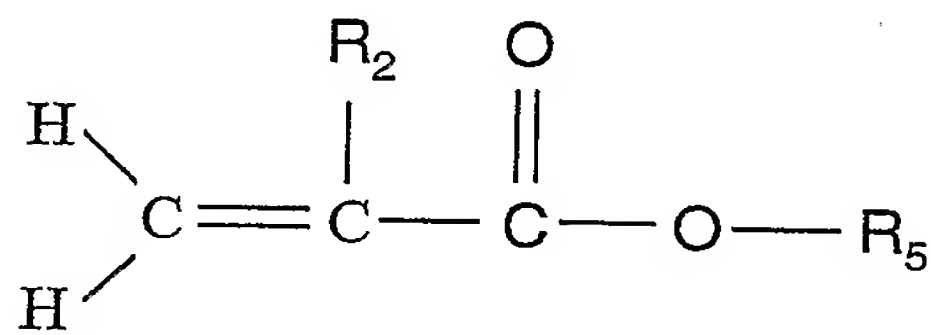
20

Im übrigen wird der Fachmann die zur Spaltung benötigte Menge des Spaltnittels durch geeignete Vorversuche in einfacher Weise ermitteln. Wird beispielsweise reines Wasser als Spaltnittel eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in (Meth)Acrylsäure-Monomere zu überführen, so wird der Fachmann solange Wasser zusetzen, bis bei den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen eine möglichst vollständige Spaltung erfolgt ist bzw. bis auch bei einem weiteren

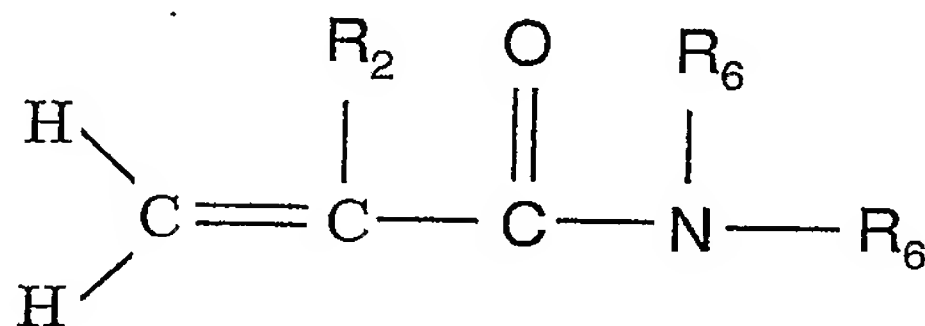
30

5 Zusatz von Wasser keine Bildung monomerer (Meth)Acrylsäure mehr zu beobachten ist. Werden als Spaltnittel Alkohole der Struktur II eingesetzt, um die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in die entsprechenden (Meth)Acrylsäureester zu überführen, so wird der Fachmann solange diese Alkohole zusetzen, bis ebenfalls eine möglichst vollständige Spaltung der Oligomere erfolgt ist bzw. bis auch bei weiterer Zugabe von Alkohol keine Bildung monomerer (Meth)Acrylsäure bzw. monomerer (Meth)Acrylsäureester mehr erfolgt.

10 Durch die Spaltung des (Meth)acrylsäure-Oligomers mittels Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III werden vorzugsweise monomere Verbindungen der Struktur IV



bzw. der Struktur V



15

abgespalten,

wobei

20 R_6 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C_2 - bis C_8 -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C_2 - bis C_4 -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R_6 -Gruppen Wasserstoffatome sind,

5 R_5 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine C_2 - bis C_8 -Alkylgruppe und darüber hinaus bevorzugt eine C_2 - bis C_4 -Alkylgruppe, oder aber eine $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12, vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 8 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 4 ist;

R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die während des kontinuierlichen Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese umfassend die Verfahrensschritte

- i) katalytische Oxidation von C_3 - oder C_4 -Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- 15 ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser, und
- iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation

20 als Sumpfprodukt der destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.

Weiterhin kann in dem vorstehenden Verfahren zur (Meth)Acrylsäure-Synthese anstelle von Verfahrensschritt iii) folgenden ein Kristallisationsschritt iv) vorgesehen sein. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer
25 Ausführungsform die wässrige (Meth)Acrylsäurelösung von Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomeren befreit werden. In diesem Kristallisationsschritt iv) kann gemäß einer anderen Ausführungsform die durch die Destillation gereinigte (Meth)Acrylsäure weiter aufgereinigt werden, in dem Verunreinigungen wie (Meth)Acrylsäure-Oligomeren abgetrennt werden. Beiden
30 Ausführungsformen ist gemein, dass die Verunreinigungen wie

(Meth)Acrylsäure-Oligomere sich in den Mutterlaugen und Abströmen dieser Kristallisationsschritte anreichern und dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren zugeführt werden können.

- 5 Ferner kann dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren auch die Zusammensetzung zugeführt werden, die an den verschiedensten Stellen der (Meth)Acrylsäure-Synthese bei Aufreinigungs- und Abtrennschritten als Abfall in den Sümpfen anfällt.
- 10 Diese Zusammensetzung bzw. dieses Sumpfprodukt weist vorzugsweise auf
- (α1) 0,1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% monomerer (Meth)Acrylsäure, als α1-Verbindung,
- (α2) 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% und darüber
15 hinaus bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Dimeren, als α2-Verbindung,
- (α3) 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% (Meth)Acrylsäure-Trimeren, als α3-Verbindung,
- (α4) 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% und darüber hinaus
20 bevorzugt 2 bis 8 Gew.-% Wasser, als α4-Verbindung,
- (α5) 1 bis 92 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 75 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt 40 bis 57 Gew.-% Oligomeren, die größer als (Meth)Acrylsäure-Trimere sind, als α5-Verbindung, sowie zu
- (α6) 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und darüber hinaus
25 bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% weiteren, von den α1-, α2-, α3-, α4- und α5-Verbindungen verschiedenen Verbindungen, als Nebenprodukten, wobei die Summe der Komponenten (α1) bis (α6) 100 Gew.-% beträgt.

Bei den Nebenprodukten (α6) handelt es sich vorzugsweise um diejenigen
30 Nebenprodukte, die bei der in der Gasphase katalysierten Oxidation von Propylen

mit Sauerstoff neben dem Hauptprodukt Acrylsäure bzw. bei der Oxidation von C₄-Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol oder Methacrolein, neben der Methacrylsäure gebildet werden. Zu diesen Nebenprodukten gehören im Falle der Herstellung von Acrylsäure aus Propylen
5 niedrigsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegt, wie etwa Acrolein, Essigsäure oder Formaldehyd sowie hochsiedende, organische Verbindungen, deren Siedepunkte oberhalb des Siedepunktes von Acrylsäure liegt, wie etwa Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Furfurylaldehyd oder Benzaldehyd. Im Falle der
10 Herstellung von Methacrylsäure gehören zu den Nebenprodukten Essigsäure, Propionsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid.

Wenn die (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung eingesetzt werden, so ist sowohl eine kontinuierliche als auch
15 eine nichtkontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei die kontinuierliche Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird das bei der destillativen Aufarbeitung der wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Sumpfprodukt kontinuierlich entnommen und, vorzugsweise mittels einer Pumpe, in eine Mischvorrichtung überführt. Eine kontinuierliche Entnahme der Sumpfflüssigkeit im Sinne dieser
20 Erfindung bedeutet, dass die Entnahme sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgen kann.

In die Mischvorrichtung wird auch, vorzugsweise mittels einer Pumpe, das
25 Spaltnittel eingebracht. Dabei können im Falle eines Einsatzes einer Spaltnittelmischung umfassend mindestens zwei strukturell verschiedene Spaltnittel die einzelnen Spaltnittel getrennt voneinander mit der Zusammensetzung beinhaltend das (Meth)Acrylsäure-Oligomer vermischt werden oder aber zusammen als Mischung in dem erfindungsgemäßen Verfahren
30 eingesetzt werden.

- Nachdem die Komponenten in der Mischvorrichtung vermischt worden sind, werden sie auf eine Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von 300°C nicht überschritten wird, erhitzt. Das Erhitzen erfolgt dabei bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 80 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird. Vorzugsweise werden die vermischten Komponenten mittels eines Wärmeaustauschers erhitzt. Denkbar ist auch, die einzelnen Komponenten zunächst unter den vorstehend genannten Drücken zu erhitzen und anschließend miteinander zu vermischen.
- Schließlich werden die vermischten und erhitzten Komponenten in einer Spaltvorrichtung gespalten. Diese Spaltvorrichtung kann dabei von der Mischvorrichtung räumlich getrennt sein. Denkbar ist jedoch auch, dass das Vermischen der Komponenten und die anschließende Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in der gleichen Vorrichtungseinheit erfolgt.
- Bevorzugt ist, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere bei den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen erfolgt. Dadurch können wirtschaftliche Ausbeuten erhalten werden.
- Die Verweilzeit der (Meth)Acrylsäure-Oligomere im Spaltreaktor liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 Sekunden bis 20 Minuten, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 Sekunden bis 15 Minuten und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 10 Minuten. Dabei liegen vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt mindestens 70 Gew.-% sowie weiterhin bevorzugt mindestens

90 Gew.-% der eingesetzten (Meth)Acrylsäure-Oligomere nach dem Verlassen des Spaltreaktors als Verbindungen der Struktur IV oder V vor.

5 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die bei der destillativen Aufarbeitung erhaltene Roh-(Meth)Acrylsäure, die durch Absorption der Acrylsäure aus dem gasförmigen Reaktionsgemisch mittels Wasser erhalten wird, durch Kristallisationsverfahren weiter aufgereinigt werden kann. Die nach Kristallisation der (Meth)Acrylsäure erhaltene Mutterlauge enthält noch beachtliche Anteile an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, die ebenfalls mittels des
10 vorstehen beschriebenen Verfahrens gespalten werden können.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher das (Meth)Acrylsäure-Oligomer in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-
15 Synthese umfassend die Verfahrensschritte

- I) katalytische Oxidation von C₃- oder C₄-Ausgangsverbindungen in der Gasphase,
- II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten (Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,
- 20 III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
- IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation, als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV)
- 25 erhalten wird. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst diese auch den Schritt III) als zwingend.

Diese Mutterlauge weist vorzugsweise höchstens 65 Gew.-% (Meth)Acrylsäure auf. Der Anteil an (Meth)Acrylsäure-Oligomeren in der Mutterlauge liegt
30 vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in

einem Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

- 5 Auch in diesem Fall ist sowohl eine kontinuierliche als auch eine diskontinuierliche Verfahrensweise möglich, wobei auch hier die kontinuierliche Verfahrensweise bevorzugt ist. Dabei wird die bei der Kristallisation der (Meth)Acrylsäurelösung anfallende Mutterlauge kontinuierlich entnommen und, vorzugsweise mittels einer Pumpe, in eine Mischvorrichtung überführt. Die
- 10 Entnahme der Mutterlauge kann dabei im Falle der kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl portionsweise in konstanten oder nichtkonstanten Zeitintervallen als auch kontinuierlich mit gleichbleibender Geschwindigkeit entnommen werden. Die weiteren Schritte dieses Verfahrens sowie die bevorzugten Ausgestaltungen entsprechen denjenigen
- 15 Verfahrensschritten bzw. Ausgestaltungen, die bereits im Zusammenhang mit der Verwendung des Sumpfproduktes der destillativen Aufbereitung der wässrigen Acrylsäurelösung als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren beschrieben wurden.
- 20 Es ist weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Spaltung der (Meth)Acrylsäure-Oligomere in Gegenwart eines Katalysators erfolgt. Bevorzugt Katalysatoren sind Metallkatalysatoren, wie etwa Katalysatoren basierend auf Antimon, Kobalt oder Mangan, Säuresalzen, anorganischen Säurekatalysatoren, wie etwa Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, organische
- 25 Säurekatalysatoren wie etwa p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder beiden, Hydroxide, wie etwa Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Antimonhydroxide, Cobalhydroxide, Manganhydroxide oder Bleihydroxide, Metallsalze, wie etwa Zinkchloride, oder Mischungen aus mindestens zwei davon. Dabei kann der Katalysator in reiner Form oder aber in immobilisiert auf einem
- 30 Substrat, beispielsweise in Kombination mit Zeolithen, die vorzugsweise

wasserbeständig sind, oder Ionenaustauschharzen, eingesetzt werden. Es ist in diesem Zusammenhang weiterhin bevorzugt, dass der Katalysator in einer Menge in einem Bereich von 1 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von 10 bis 2000 ppm und darüber hinaus bevorzugt in einer Menge
5 in einem Bereich von 100 bis 1000 ppm, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure-Oligomere, eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III, vorzugsweise der Struktur II, wobei R_3 und R_4 wie
10 vorstehend definiert sind, als Spaltmittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 150°C und darüber hinaus bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 250°C, wobei eine Temperatur von 500°C, besonders bevorzugt von 400°C und darüber hinaus bevorzugt von
15 300°C nicht überschritten wird, und bei einem Druck von mindestens 1 bar, bevorzugt von mindestens 10 bar und darüber hinaus bevorzugt von mindestens 100 bar, wobei ein Druck von 1.000 bar, besonders bevorzugt von 800 bar und darüber hinaus bevorzugt von 600 bar nicht überschritten wird, in flüssiger Phase. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Wasser,
20 Alkoholen wie Ethanol oder Butanol, oder Mischungen aus Wasser und Ethanol oder Wasser und Butanol als Spaltmittel zur Spaltung von Verbindungen der Struktur I unter den vorstehend genannten Druck- und Temperaturbedingungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Herstellung von
25 (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber oder Kondensiervorrichtung, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisationsvorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltmittelreservoir, eine erste
30 und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, ei-

nen Spaltreaktor, der vorzugsweise aus hochlegierten Stählen, insbesondere auf Nickel basierenden Stählen angefertigt ist, und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist, wobei

- 5 (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine vorstehend definierte Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer führt;
- (β2) das Spaltnittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;
- (β3) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;
- 10 (β4) die Mischvorrichtung ist mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung verbunden;
- (β5) die Heizvorrichtung ist mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden.

15 Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder Flüssigkeiten oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich insbesondere Rohrleitungen, Pumpen und dergleichen einsetzen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bilden mindestens zwei ausgewählt aus der Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und den Spaltreaktor eine räumliche Einheit. Weiterhin ist es bevorzugt, dass Mischvorrichtung, Heizvorrichtung und der Spaltreaktor eine räumliche Einheit bilden. In diesem Zusammenhang bedeutet, eine räumliche Einheit, dass beispielsweise Misch- und Heizvorrichtung in einem
25 Abschnitt gemeinsam vorliegen und der Misch- und Heizschritt an gleicher Stelle erfolgt. Besonders bevorzugt ist, dass die Heizvorrichtung und der Spaltreaktor in einem Abschnitt gemeinsam vorliegen.

Weiterhin ist es in der erfindungsgemäßen Oligomerenspaltvorrichtung bevorzugt,
30 dass (β6) an den Spaltreaktor eine Kondensiervorrichtung über eine sechste

Führung angeschlossen ist. Bei dieser Kondensiervorrichtung ist es bevorzugt, dass die (Meth)Acrylsäure von den schwerer siedenden Verunreinigungen abgetrennt wird. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Kondensiervorrichtung mit einem geringeren Druck als der Spaltreaktor betrieben wird. Vorzugsweise wird

5 das in dem Spaltreaktor entstehende Rohprodukt kurz vor, bevorzugt in der Kondensiervorrichtung expandiert. Dieses erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Schutzgases wie Stickstoff oder Argon. Ferner kann es bevorzugt sein, dass die in der Kondensiervorrichtung abgetrennten schwerer siedenden Verunreinigungen wieder der ersten Fördereinheit zugeführt werden können.

10 Dieses erfolgt vorzugsweise bei nicht vollständiger Spaltung der Oligomeren. Andererseits ist bei nicht monomerhaltigen Hochsiedern keine Rückführung bevorzugt. Außerdem kann es bevorzugt sein, dass die über die Kondensiervorrichtung abgetrennte (Meth)Acrylsäure, sofern diese von Wasser begleitet ist, einer Kristallisation zur weiteren Aufreinigung zugeführt wird.

15 Eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure weist in dem Bereich, der eine (Meth)Acrylsäuresynthese-Einheit und einen Quenchabsorber aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weitere Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO₂ oder

20 Stickoxide werden in einem ersten Reaktor zu einer ersten katalytischen Oxidation über eine Eduktzufuhr, die in einen ersten Reaktor mündet, zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende

25 Produkt der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchabsorber befindlichen Leitung der unteren Hälfte des Quenchabsorbers zugeführt. In dem Quenchabsorber wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen

30 Oxidation in den Quenchabsorber eingespeist wird. Zum einen wird eine

Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase (= wässrige Acrylsäurelösung) unterhalb der Zuführung des Produktes der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchabsorber abgeführt. Die erste Phase kann zumindest teilweise wieder in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Denkbar ist auch, dass die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird, in der ebenfalls eine Reinigung der Acrylsäure erfolgen kann. Weiterhin ist es möglich, dass die nicht in den Quenchabsorber zurückgegebene erste Phase zunächst einer Destillationsvorrichtung zugeführt wird und die durch die Destillationsvorrichtung gereinigte und konzentrierte Acrylsäure anschließend der Kristallisationsvorrichtung zugeführt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchabsorber kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchabsorber abgeführt werden. Die zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung oder der Kristallisationsvorrichtung zugeführt werden. Die aus dem Quenchabsorber abgeleiteten Abgase können einer katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytischen Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentrierung von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

25

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Methacrylsäure weist die (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit und einen Quenchabsorber bei der Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von C₄-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan,

30

ter.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0 608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung bezug genommen wird.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Sumpfprodukt der Destillativen Aufarbeitung der (Meth)Acrylsäure-Lösung erhalten wird.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung entspricht die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, derjenigen Zusammensetzung, die als Mutterlauge bei der Reinigung des Destillates durch Kristallisation erhalten wird.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

20

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

25

Die Erfindung wird nachfolgend anhand nicht limitierender Zeichnungen näher erläutert.

Kurzbezeichnung der Figuren:

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen oligomeren Spaltvorrichtung.

Fig. 2 zeigt den schematischen Aufbau einer in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzten oligomeren Spaltvorrichtung.

Die gemäß Figur 1 in einem Edukttank 1 enthaltene (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhalten eine Zusammensetzung wird über eine Eduktleitung 2, geregelt durch ein Eduktventil 3 einer Eduktdruckpumpe 4 als erste Fördereinheit zugeführt. Durch die Eduktdruckpumpe 4 wird die (Meth)Acrylsäure-Oligomere beinhalten eine Zusammensetzung verdichtet und einer Mischvorrichtung 5 zugeführt. Das sich in einem Spaltnittelreservoir 6 befindliche Spaltnittel wird über eine Spaltnittelleitung 7 durch ein Spaltnittelventil 8 geregelt einer Spaltnitteldruckpumpe 9 zugeführt. Die Spaltnitteldruckpumpe 9 verdichtet das Spaltnittel als zweite Fördereinheit und führt dieses der Mischvorrichtung 5 zu. Das in der Mischvorrichtung 5 aus Edukt und Spaltnittel gewonnene Gemisch wird einer einen Spaltreaktor aufweisenden Heizvorrichtung 10 zugeführt. Die Heizvorrichtung 10 wird über einen Wärmetauscher 11 geheizt. Das in den in der Heizvorrichtung 10 befindlichen Spaltreaktorprodukt der (Meth)Acrylsäure-Oligomer-Spaltung wird über ein Entlastungsventil 12 entspannt und einem Kondensator 13 zugeführt. Dem Kondensator 13 wird über eine Schutzgaszufuhr 14 Schutzgas zugeführt. Der Kondensator 13 wird über eine Kühlmittelzufuhr 15 und eine Kühlmittelableitung 16 gekühlt, so dass im unteren Bereich des Kondensators 13 Schwersieder aufkonzentriert werden und in einem Kondensatorkopf 17 (Meth)Acrylsäure gegebenenfalls mit Wasser angereichert wird, die über eine Reinproduktleitung 18 einer Kristallisationsvorrichtung 19 zugeführt wird, in der die (Meth)Acrylsäure von dem anhaftenden Wasser abgetrennt und weiter aufgereinigt wird. Bei der Kristallisationsvorrichtung 19 kann es sich gleichfalls um eine Destillations- oder Kondensationsvorrichtung handeln. Im unteren Bereich des Kondensators 13 wird in einen Schwersiedertank

20 Schwersieder überführt, die einerseits in den Edukttank 1 zurückgeführt werden können oder andererseits einer Schwersiederbeseitigung 22 zugeführt werden können.

- 5 Fig. 2 stellt den bei den nachfolgenden Beispielen verwendeten Versuchsaufbau dar. Bezüglich der einzelnen Teile der Oligomerenspaltvorrichtung wird auf die Ausführungen zu Fig. 1 Bezug genommen.

Die Erfindung wird nun anhand von nichtlimitierenden Beispielen näher erläutert.

10

BEISPIELE

- Es wurde eine in Figur 2 dargestellte Vorrichtung verwendet, bei der zwei HPLC-Pumpen als Fördereinheiten und ein statischer Mischer der Firma SULZER mit
15 der Dimensionierung $80 \times 15,5$ mm vor dem Spaltreaktor eingesetzt wurden. Als Spaltreaktor wurde ein Rohrwendelreaktor im Marlotherm Bad eingesetzt. Über ein Federventil der Firma Hoke als Entlastungsventil wurde das in dem Spaltreaktor erhaltene unter Druck stehende Produkt entspannt und einer Kondensation in einem Flashdom mit einem Intensivkühler DN50 zugeführt. Das
20 im Sumpf des Flashdoms aufgefangene Produkt wurde mittels GC und Karl-Fischer Titration auf seine Bestandteile hin untersucht. Aus den so gewonnenen Zusammensetzungen wurde der Spaltungsgrad [in %] bestimmt. Der Spaltungsgrad ist wie folgt definiert:

- 25
$$\text{Spaltungsgrad} = 100 \times (\text{Molzahl der gespaltenen Dimere} / \text{Molzahl der in der eingesetzten Zusammensetzung enthaltenen Dimere})$$

- Die (Meth)Acrylsäure-Oligomere wurden in Form einer Zusammensetzung eingesetzt, die als Sumpfprodukt bei der destillativen Aufarbeitung einer
30 wässrigen Acrylsäurelösung erhalten wurde. Die Zusammensetzungen sind in den

nachfolgenden Beispielen angegeben.

UNTERSUCHUNG DES TEMPERATUREINFLUSSES AUF DIE SPALTUNG

5 Beispiele 1 bis 3:

Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

15 Tabelle 1

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 180 | 10 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 21 | 8 | 3 | 25 |
| 240 | 35 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 4 | 3 | 67 |
| 280 | 65 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 2 | 5 | 82 |

0) Gesamtmenge aller Oligomere in der Zusammensetzung

1) AA = Acrylsäure

20 2) DAA = dimere Acrylsäure

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Temperatur ansteigt.

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER WASSERMENGE AUF DIE SPALTUNG

Beispiele 4 bis 7:

- 5 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 54 Gew.-% Acrylsäure und 31 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlichen Wassermengen in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

10

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 2

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 185 | 12 | 0 | 3 | 1 | 52 | 30 | 17 | -19 ³⁾ |
| 185 | 12 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 21 | 8 | 3 | 25 |
| 280 | 65 | 0,48:1 | 3 | 16 | 58 | 15 | 11 | 31 |
| 280 | 65 | 4,2 : 1 | 3 | 68 | 25 | 2 | 5 | 82 |

15

³⁾ die Angabe -19 zeigt an, das nach dem Erhitzen in der Spaltvorrichtung unter Druck die Menge an Dimeren in Abwesenheit von Wasser zugenommen hat.

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass der Spaltungsgrad mit zunehmender Wassermenge und zunehmender Temperatur ansteigt.

20

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER VERWEILZEIT AUF DIE SPALTUNG

Beispiele 8 und 9:

- 5 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 2 Gew.-% Wasser, 59 Gew.-% Acrylsäure und 26 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde bei unterschiedlich langen Verweilzeiten in der vorstehend beschriebenen Vorrichtung gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

10

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

Tabelle 3

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts- verhältnis H ₂ O:Oligomer ⁰⁾ | Verweilzeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|----------------------|--|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 280 | 65 | 0,48 : 1 | 3 | 17 | 58 | 15 | 10 | 31 |
| 280 | 65 | 0,45 : 1 | 11 | 15 | 59 | 15 | 11 | 29 |

15

Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass die Reaktion im wesentlichen spontan erfolgt und bereits nach drei Minuten (bei 280°C) abgeschlossen ist.

- 20 UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER ZUGABE VON BUTANOL AUF DIE SPALTUNG

Beispiele 10:

- 25 Ein bei der destillativen Aufarbeitung einer wässrigen Acrylsäurelösung erhaltenes Sumpfprodukt enthaltend 0,1 Gew.-% Wasser, 60 Gew.-% Acrylsäure

und 22 Gew.-% dimere Acrylsäure wurde mit Butanol als Spaltungsmittel gespalten. Der Spaltungsgrad wurde bestimmt.

Folgende Werte wurden für den Spaltungsgrad ermittelt:

5

Tabelle 4

| Temp. [°C] | p [bar] | Gewichts-verhältnis Butanol:Oligom. ⁰⁾ | Verweil -zeit [min] | Zusammensetzung [Gew.-%] der Zusammensetzung nach der Spaltung | | | | | Spaltungs- grad [%] |
|---------------|---------|--|---------------------------|--|------------------|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| | | | | H ₂ O | AA ¹⁾ | BA ⁴⁾ | DAA ²⁾ | Rest | |
| 280 | 65 | 3,64 : 1 | 5,6 | 6 | 8 | 31 | 0,5 | 45,5 | 95 |

4) BA = Butylacrylat

10

Aus der Tabelle 4 geht hervor, dass durch das erfindungsgemäße Spaltverfahren bereits innerhalb von etwa 5 Minuten ein Spaltungsgrad von 95% erreicht werden kann.

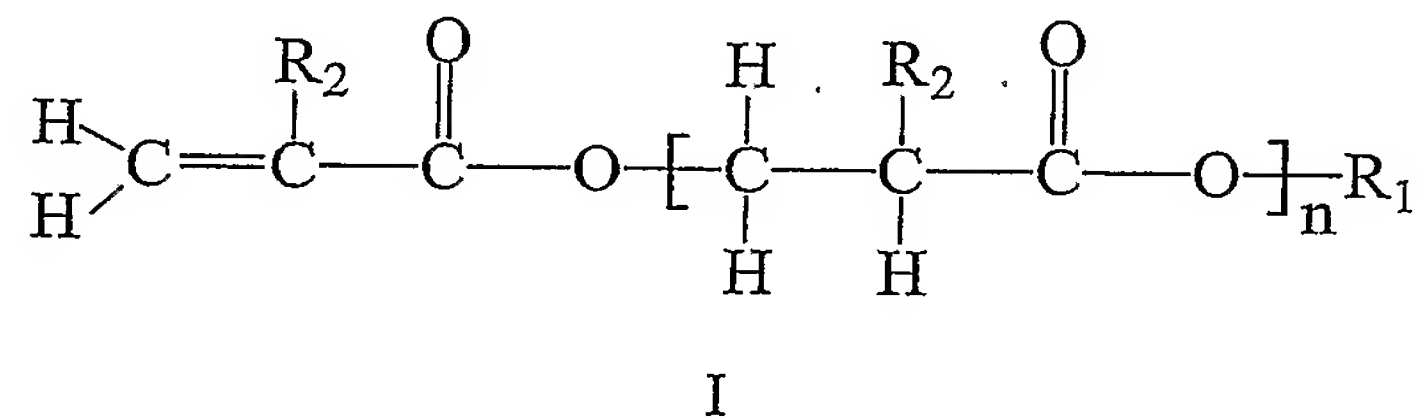
BEZUGSZEICHENLISTE

- | | |
|----|-----------------------------|
| 1 | Edukttank |
| 2 | Eduktleitung |
| 3 | Eduktventil |
| 4 | Eduktdruckpumpe |
| 5 | Mischvorrichtung |
| 6 | Spaltnittelreservoir |
| 7 | Spaltnittelleitung |
| 8 | Spaltnittelventil |
| 9 | Spaltnitteldruckpumpe |
| 10 | Heizvorrichtung |
| 11 | Wärmetauscher |
| 12 | Entlastungsventil |
| 13 | Kondensator |
| 14 | Schutzgaszufuhr |
| 15 | Kühlmittelzufuhr |
| 16 | Kühlmittelableitung |
| 17 | Kondensatorkopf |
| 18 | Reinproduktleitung |
| 19 | Kristallisationsvorrichtung |
| 20 | Schwersiedertank |
| 21 | Schwersiederrückführung |
| 22 | Schwersiederbeseitigung |

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Spaltung eines (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I

5



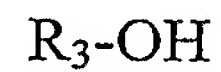
worin

10

- R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist,
 R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und
 n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

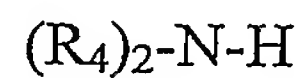
mit einem Spaltnittel der Struktur II

15



oder der Struktur III

20



worin

25

- R_3 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, oder aber eine $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{-OH}$ -Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

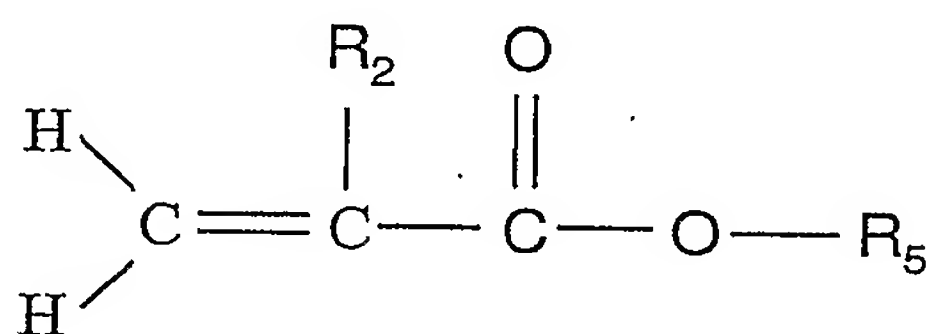
R₄ ein Wasserstoffatom oder eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R₄-Gruppen Wasserstoffatome sind,

wobei das (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar in Kontakt gebracht wird.

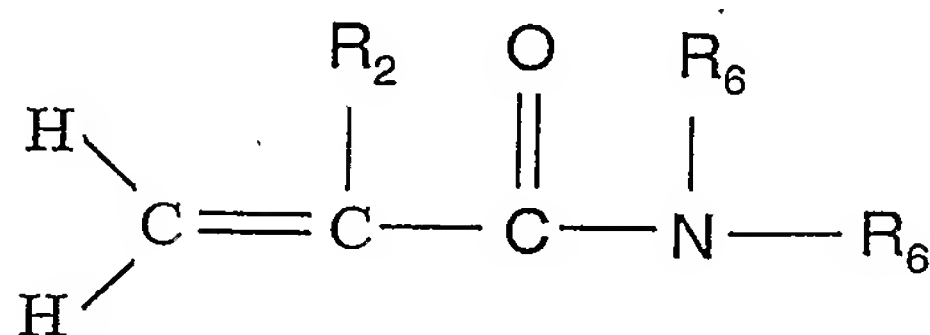
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Spaltnittel und das (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Gewichtsverhältnis Spaltnittel : (Meth)acrylsäure-Oligomer in einem Bereich von 0,01 : 1 bis 10 : 1 eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Spaltnittel Wasser, Ethanol, n-Butanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Verbindungen ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei durch die Spaltung eine Verbindung der Struktur IV



oder der Struktur V



abgespalten wird,

worin

R_6 ein H-Atom oder eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass
5 nicht beide R_6 -Gruppen Wasserstoffatome sind,

R_5 ein H-Atom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe oder eine $-C_xH_{2x}-OH$ -Gruppe
ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und

R_2 ein H-Atom oder eine Methylgruppe ist.

10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die
(Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt
werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese
umfassend die Verfahrensschritte

15 i) katalytische Oxidation von C_3 - oder C_4 -Ausgangsverbindungen in der
Gasphase,

ii) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten
(Meth)Acrylsäure in Wasser, und

iii) Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung
durch Destillation

20 als Sumpfprodukt der Destillativen Aufarbeitung der
(Meth)Acrylsäurelösung in Verfahrensschritt iii) erhalten wird.

25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die
(Meth)Acrylsäure-Oligomere in Form einer Zusammensetzung eingesetzt
werden, die während des Verfahrens der (Meth)Acrylsäure-Synthese
Synthese umfassend die Verfahrensschritte

I) katalytische Oxidation von C_3 - oder C_4 -Ausgangsverbindungen in
der Gasphase,

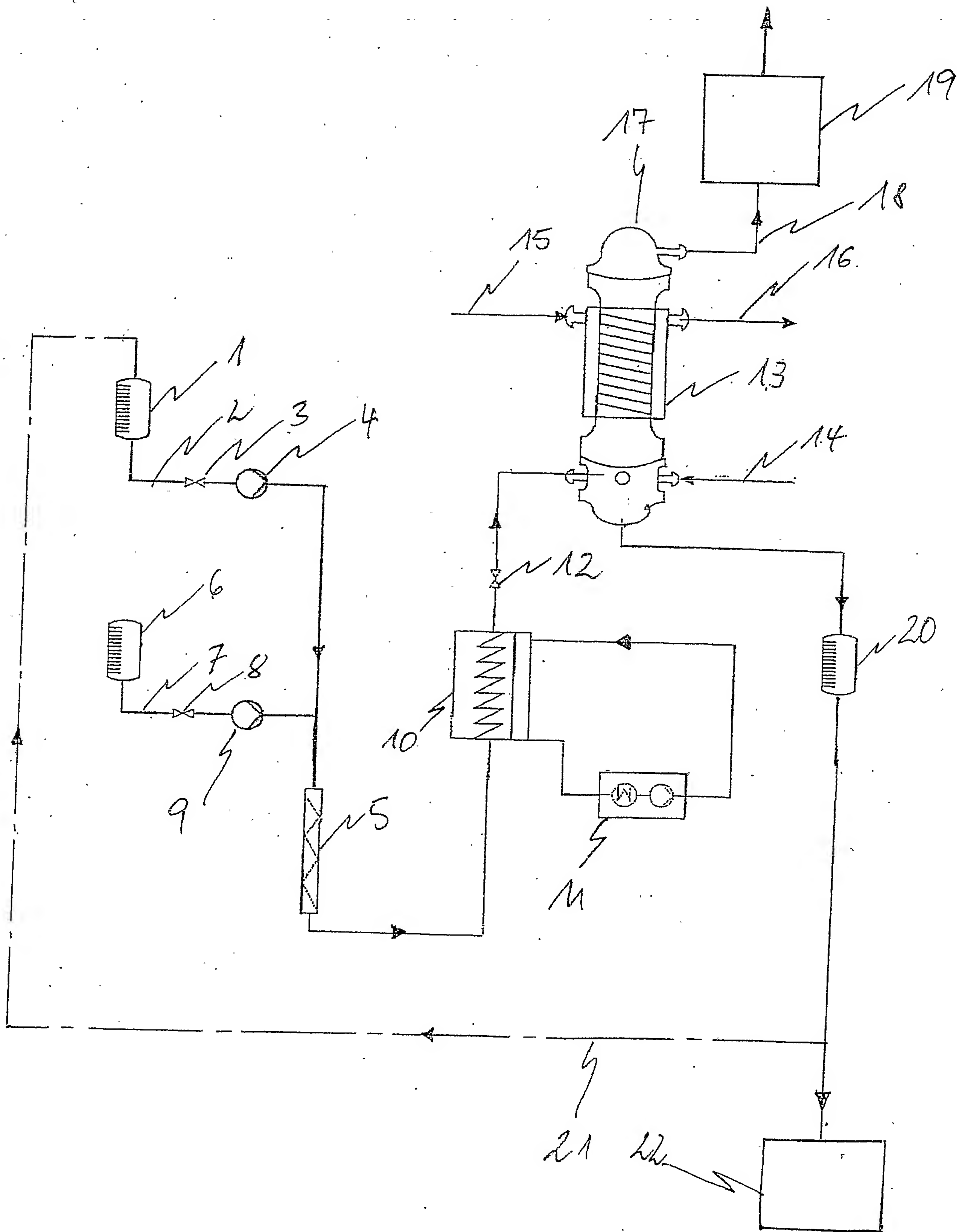
30 II) Absorption oder Kondensation oder beides der gebildeten
(Meth)Acrylsäure in Wasser zu einem Absorptionsprodukt,

- III) gegebenenfalls Aufarbeitung der so erhaltenen wässrigen (Meth)Acrylsäurelösung durch Destillation, und
- IV) Reinigung des Absorptionsprodukts oder der durch Destillation erhaltenen, konzentrierten (Meth)Acrylsäurelösung oder beides durch Kristallisation,
- 5 als Mutterlauge bei der Reinigung durch Kristallisation in Verfahrensschritt IV) erhalten wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 250°C und bei einem Druck von mindestens 90 bar in Kontakt gebracht wird.
- 10
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Spaltung in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.
- 15
9. Verwendung von Verbindungen der Struktur II oder der Struktur III, wie im Anspruch 1 definiert, als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar.
- 20
10. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, einen Quenchabsorber, eine Destillationsvorrichtung und/oder eine Kristallisationsvorrichtung sowie eine (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung, wobei die (Meth)Acrylsäure-Oligomerenspaltvorrichtung ein Spaltnittelreservoir, mindestens eine erste und eine zweite Fördereinheit, eine Mischvorrichtung, eine Heizvorrichtung, einen Spaltreaktor und mindestens eine erste bis fünfte Führung aufweist ,
- 25
- 30 wobei

- (β1) die erste Fördereinheit einen Zulauf aufweist, der eine Zusammensetzung beinhaltend ein (Meth)Acrylsäure-Oligomer, wie im Anspruch 1 definiert, führt;
- 5 (β2) das Spaltnittelreservoir mit der zweiten Fördereinheit über eine erste Führung verbunden ist;
- (β4) die erste und die zweite Fördereinheit mit der Mischvorrichtung über eine zweite und dritte Führung verbunden sind;
- (β4) die Mischvorrichtung mit der Heizvorrichtung über eine vierte Führung verbunden ist;
- 10 (β5) die Heizvorrichtung mit dem Spaltreaktor über eine fünfte Führung verbunden ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 6 definierten
- 15 Zusammensetzung entspricht.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Zusammensetzung, die im Zulauf zur ersten Fördereinheit geführt ist, der im Anspruch 7 definierten Zusammensetzung entspricht.
- 20 13. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.
14. Verwendung von (Meth)Acrylsäure, erhältlich durch die Verwendung einer
- 25 Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, Leder- und Papierhilfsmitteln, Detergentien sowie superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

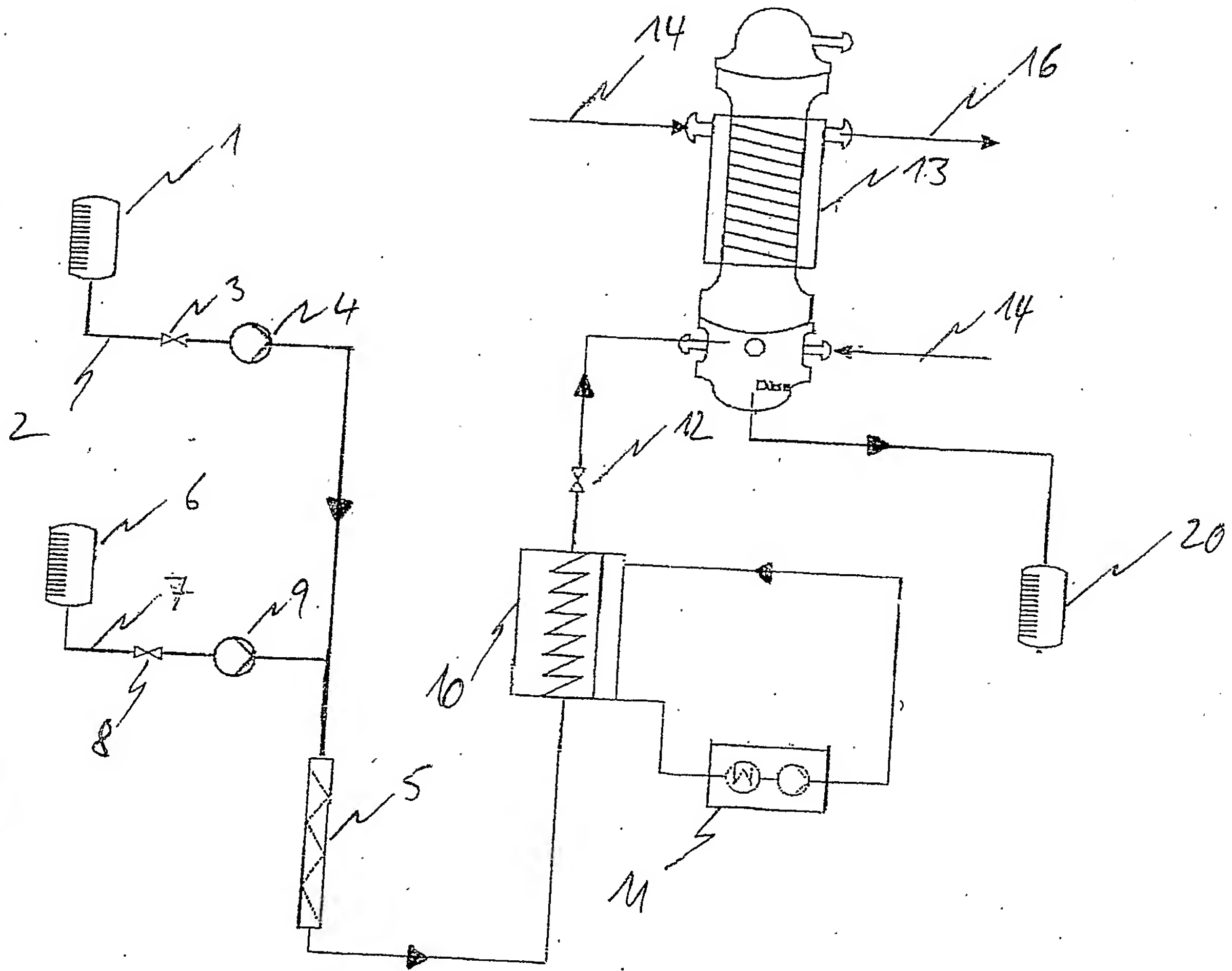
1/2

Fig. 1



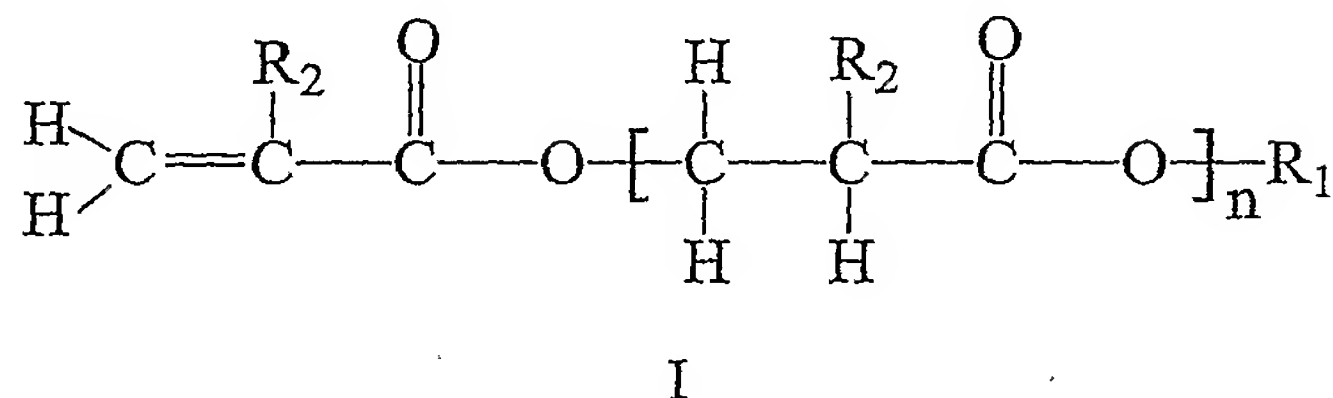
2/2

Fig. 2



ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung eines
5 (Meth)Acrylsäure-Oligomeren der Struktur I



worin

10

R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe ist,

R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, und

n eine ganze Zahl in einem Bereich zwischen 1 und 200 ist,

15 mit einem Spaltnittel der Struktur R_3 -OH oder der Struktur $(R_4)_2$ -N-H, worin R_3 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe, oder aber eine $-C_xH_{2x}$ -OH-Gruppe ist, wobei x eine ganze Zahl in einem Bereich von 1 bis 12 ist, und R_4 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe ist, mit der Maßgabe, dass nicht beide R_4 -Gruppen Wasserstoffatome sind, wobei das (Meth)Acrylsäure-
20 Oligomere mit dem Spaltnittel bei einer Temperatur von mindestens 50°C und bei einem Druck von mindestens 1 bar in Kontakt gebracht wird. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von Wasser gegebenenfalls mit einer protischen Verbindung als Spaltnittel zur Spaltung von (Meth)Acrylsäure-Oligomeren, eine Vorrichtung zur (Meth)Acrylsäure-Synthese, die Verwendung
25 dieser Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sowie (Meth)Acrylsäure, die unter Verwendung dieser Vorrichtung hergestellt worden ist.

Fig. 2